

PCT

世界知的所有権機関  
国際事務局  
特許協力条約に基づいて公開された国際出願



<p>(51) 国際特許分類6 C23C 16/50, 16/22, H01L 21/60, B41J 2/16</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO95/18249  (43) 国際公開日 1995年7月6日 (06.07.95)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP94/02196 (22) 国際出願日 1994年12月22日 (22.12.94)  (30) 優先権データ 特願平5/327643 1993年12月24日 (24.12.93) JP  (71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) セイコーエプソン株式会社 (SEIKO EPSON CORPORATION)[JP/JP] 〒163 東京都新宿区西新宿二丁目4番1号 Tokyo, (JP) (72) 発明者; および (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ) 宮川拓也(MIYAKAWA, Takuya)[JP/JP] 秋山博明(AKIYAMA, Hiroaki)[JP/JP] 足助慎太郎(ASUKE, Shintaro)[JP/JP] 〒392 長野県諏訪市大和三丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内 Nagano, (JP)</p>		<p>(74) 代理人 弁理士 梅田明彦(UMEDA, Akihiko) 〒105 東京都港区虎ノ門3丁目8番3号 Tokyo, (JP)  (81) 指定国 JP, US  添付公開書類 国際調査報告書 請求の範囲の補正の期限前であり、補正書受領の際には再公開される。</p>
<p>(54) Title : METHOD AND APPARATUS FOR PROCESSING SURFACE WITH PLASMA UNDER ATMOSPHERIC PRESSURE, METHOD OF PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE AND METHOD OF PRODUCING INK-JET PRINTING HEAD</p> <p>(54) 発明の名称 大気圧プラズマ表面処理方法及びその装置、半導体装置の製造方法、並びにインクジェット式プリントヘッドの製造方法</p> <div data-bbox="529 1327 1065 1692" data-label="Diagram"> </div> <p>(57) Abstract</p> <p>Gas discharge is caused in a predetermined gas under around the atmospheric pressure to create a plasma. Organic substances contained in the gas or organic substances which are liquid at normal temperature and applied to an object to be processed are dissociated and excited, producing active species. Using the active species, an organic polymeric film is formed on the surface of the object. By selecting and combining the kinds of the organic substances and the discharge gas, water-repellent, hydrophilic, or very hard coating film can be formed as required. The polymerization rate can be raised or lowered. Further by changing the kinds of the substances and the gas, the adhesion of the film to an inorganic material such as of glass and an inactive organic material of a certain kind can be improved, though it has been insufficient by nature.</p>		

(57) 要約

大気圧またはその近傍の圧力下で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、それにより作られるプラズマによって、放電用ガスに予め含まれる、または被処理剤の表面に塗布された常温で液体の有機物を解離・励起して活性種を生成する。この励起活性種を用いることによって、被処理材の表面に有機物の重合膜を形成する。この有機物または放電用ガスのガス種を様々に選択し、または様々に組み合わせることによって、被処理材の表面に用途に応じて、撥水性、親水性、高硬度の被膜が容易に形成され、または有機物の重合速度を早くし、または重合を抑制することができる。さらに、有機物またはガス種を変化させながら用いることによって、ガラス等の無機材料や一部の不活性な有機材料の被処理材に対して、本来密着性の悪い有機重合膜の密着性を向上させることができる。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AM	アルメニア	EE	エストニア	LK	スリランカ	RU	ロシア連邦
AT	オーストリア	ES	スペイン	LR	リベリア	RD	シアド
AU	オーストラリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
BB	バルバドス	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
BE	ベルギー	GB	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロベニア
BF	ブルキナ・ファソ	GE	イギリス	MC	モナコ	SK	スロバキア共和国
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TD	チャド
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TG	トーゴ
CA	カナダ	IT	イタリア	MR	モーリタニア	TJ	タジキスタン
CC	中央アフリカ共和国	JP	日本	MX	メキシコ	TM	トルクメニスタン
CG	コンゴ	KE	ケニア	NE	ニジェール	TT	トリニダード・トバゴ
CH	スイス	KR	朝鮮民主主義人民共和国	NL	オランダ	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KZ	カザフスタン	NO	ノルウェー	US	米国
CM	カメルーン	LI	リヒテンシュタイン	NZ	ニュージーランド	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国			PL	ポーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国			PT	ポルトガル		
DE	ドイツ			RO	ルーマニア		
DK	デンマーク						

## 明 細 書

大気圧プラズマ表面処理方法及びその装置、半導体装置の製造方法、並びにインクジェット式プリントヘッドの製造方法

### 技術分野

本発明は、金属、セラミックス、ガラス等の無機材料や比較的不活性な一部の有機材料を含む様々な材質の被処理材の表面に、大気圧プラズマを用いて被膜を形成する表面処理方法及びそのための装置に関する。更に本発明は、この表面処理法を利用して半導体装置を製造し、または所謂インクジェット式のプリントヘッドを製造する方法に関する。

### 背景技術

従来より、従来よりモノマーを重合させて高分子化合物の被膜を形成する方法として、CVD（化学気相成長）法等が広く知られている。一般に、CVD法では数百℃以上の高温に加熱した表面で化学反応により薄膜を形成する。これに対して、比較的低い温度で薄膜を形成する技術として、例えば10～1000Paの減圧された有機ガス雰囲気中で放電を用いて、励起活性種を作ることにより重合反応を行うプラズマCVD法がある。このような放電による重合方法及び装置が、例えば藤吉敏生著、日刊工業新聞社（1987）発行の「高分子表面技術」（高分子学会高分子表面研究会編）、第216頁に記載されている。

しかしながら、かかるプラズマCVD技術による重合方法では、減圧された環境下で反応を行うので、真空チャンバや真空ポンプ等の特別な設備が必要であり、装置が大型化・複雑化しかつ高価である。しかも、放電処理のために、真空チャンバ内を大気圧から所定の真空状態まで減

圧しかつその状態を維持し、放電処理後は、再び真空状態から大気圧に戻すことが必要であり、そのために多大の時間と手間とを要する。更に、被処理材を真空チャンバ内に配置する必要があるため、所謂インライン化やフィールド化、及び大型の被処理材や局所的な成膜処理は困難である。

そこで、このような従来技術の問題点を解消するために、大気圧下で有機化合物や無機化合物の気体をプラズマ励起することにより薄膜を形成したり表面を改質する表面処理方法または装置が、例えば特開平 1 - 3 0 6 5 6 9 号、同 2 - 1 5 1 7 1 号、同 3 - 2 1 9 0 8 2 号、同 3 - 2 3 6 4 7 5 号、同 3 - 2 4 1 7 3 9 号、及び同 4 - 3 5 8 0 7 6 号各公報に開示されている。

更に、特開平 3 - 2 6 3 4 4 4 号、同 4 - 1 3 6 1 8 4 号、同 4 - 1 4 5 1 3 9 号各公報には、それぞれ化学メッキを施したり複合材料を製造するために、大気圧プラズマ法により基材を表面処理する方法が記載されている。

また、本願発明者は、特願平 5 - 3 0 9 4 4 0 号明細書において、大気圧下で少なくとも有機物を含む気体中で放電を発生させ、それにより生成される励起活性種を用いて基板または部材の表面を前処理することによって、様々な材質の基板等の表面に良好な半田付けを可能にする表面処理方法及び装置を提案している。

本発明は、上述した従来技術及び先に提案した表面処理方法に改良を加えてなされたものであり、減圧環境を必要としない比較的簡単な構成により小型化及びコストの低減化が図れるだけでなく、従来に比してより短い処理時間で、被処理材の表面に用途・使用条件等に応じた所望の有機物を重合させ、または無機物を堆積させて被膜を形成することができ、かつインライン化・フィールド化に適した生産性及び実用性の高い

大気圧プラズマ表面処理方法及びそのための装置を提供することを目的としている。

また、本発明の目的は、このようにして形成される被膜が、被処理材との関係において密着性の悪いものであっても、常に良好な密着性を得ることができる大気圧プラズマ表面処理方法を提供することにある。

更に、本発明は、使用される有機物に引火性を有するものが多数あるが、かかる場合にも、比較的安全に有機物の励起活性種を生成して表面処理することができる方法及び装置を提供することを別の目的としている。

また、本発明の別の目的は、電子部品の微小化・高密度化に伴う半導体装置（ＩＣ）の小型化・ボンディングパッドのファインピッチ化に対応して、ボンディングワイヤ同士の絶縁性を容易に確保することができ、それにより歩留まりを向上させることができると共に、比較的簡単な構成により設備・装置の小型化及び低コスト化を図ることができ、しかも処理時間が短く、インライン化が可能で、より一層生産性の向上を図ることができる半導体装置の製造方法を提供することにある。

更に、本発明の別の目的は、印刷面と対向する面上に配設された多数の微細な噴射孔を有し、圧電素子の作用によりインクを選択的に噴射して印刷する所謂インクジェット式プリント技術において、インクの噴射をよりスムーズにして、インクの飛び散りやばらつきを解消し、より鮮明かつ緻密で高品質の印刷を可能にすると共に、比較的簡単な構成により設備・装置の小型化及び低コスト化を図ることができ、しかも処理時間が短く、インライン化が可能な生産性の高いプリントヘッドの製造方法を提供することにある。

#### 発明の開示

本発明によれば、大気圧またはその近傍の圧力下で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、それにより常温で液体の有機物の励起活性種を生成し、この励起活性種を用いることによって、被処理材の表面に被膜を形成することを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法が提供される。この有機物は、放電用ガスに予め含まれるようにして、直接気体放電を生じさせ、または、被膜を形成すべき被処理材の表面またはその付近に供給して、気体放電により生成される放電用ガスの励起活性種に暴露させることによって、その励起活性種を生成することができる。

また、本発明によれば、上記大気圧プラズマ表面処理方法を実現するために、大気圧またはその近傍の圧力下で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせる手段と、この気体放電発生手段に放電用ガスを供給する手段と、気体放電によって生成される常温で液体の有機物の励起活性種に被処理材の表面を暴露させる手段とからなることを特徴とする大気圧プラズマ表面処理装置が提供される。

本発明によれば、この有機物を様々に選択することによって、被処理材の表面に有機物を重合させて、その用途に応じて様々な特性を有する被膜を容易に形成することができ、また、その成膜速度を早くして表面処理能力を高め、生産性の向上を図ることができる。前記有機物がシリコン、フッ素系溶液、または炭化水素である場合には、被処理材表面に撥水性の被膜が形成される。親水基を有する有機物の場合には、親水性の高い被膜が形成される。また、シリコン、不飽和化合物、環式化合物、または有機金属化合物の場合には、形成される被膜によって被処理材表面の硬度を高くすることができる。更に、前記有機物が、不飽和化合物、環式化合物、または架橋構造を有する化合物である場合には、重合膜の成膜速度を大幅に増大させることができる。

また、本発明によれば、放電用ガスが、窒素またはフルオロカーボン

類からなるガスを含むことによって、有機物の重合膜形成を促進することができる。逆に、酸素または酸素を含む化合物からなるガスを供給した場合には、有機物の重合が抑制される。従って、かかるガスを放電用ガスとは別個に、被処理材の表面及びその周辺に選択的に導入し、ガスの分布を調整することによって、必要に応じて重合膜の形成を部分的に制限することができる。

また、本発明によれば、大気圧またはその近傍の圧力で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、それによって常温で液体の無機元素を含む化合物からなる有機物及び酸素の励起活性種を生成し、この励起活性種によって被処理材の表面に被膜を形成することを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法が提供される。この方法によれば、酸素の存在によって、前記有機物に含まれる無機元素またはその酸化物の被膜を形成することができる。

ここで、本発明によれば、酸素の使用量を減らしながら、気体放電による被膜形成を続けることができる。その場合には、被処理材表面の被膜を無機物質のものから次第に有機物の重合膜に変化させることができる。従って、被処理材表面に形成したい有機物の重合膜が密着性の悪いものであっても、先に密着性の良好な無機元素またはその酸化物の被膜を形成しておき、酸素の使用量を調整することによって最終的に所望の重合膜を被処理材の表面に形成することができる。

更に、本発明によれば、大気圧またはその近傍の圧力で、酸素、または酸素もしくは窒素を含む化合物からなるガスを含む所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、それにより生成される励起活性種によって被処理材の表面を処理することを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法が提供される。この方法によれば、被処理材の表面を親水化することができる。

また、本発明によれば、常温で液体の有機物を、その引火点以下に加熱して気化させることによって放電用ガスに混合し、該放電用ガス中に大気圧またはその近傍の圧力下で気体放電を生じさせ、それにより生成される励起活性種によって被処理材の表面に被膜を形成することを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法が提供される。これによって、引火性を有する有機物を安全に放電用ガスに混合し、気体放電させることができる。

本発明において２種以上の常温で液体の有機物を使用する場合には、各有機物をそれぞれ加熱して気化させ、かつそれらを沸点の低い順に放電用ガスに混合する。これによって、後から混合される有機物の加熱温度が先に混合された有機物の加熱温度より高くなるので、放電用ガスに混合された先の有機物が後の有機物によって冷却され、液化する虞がない。

更に本発明によれば、電子部品とリードとをワイヤにより接続し、かつこれらを樹脂で封入したパッケージ型の半導体装置において、ワイヤで接続された電子部品及びリードを樹脂封止する前に、大気圧またはその近傍の圧力下で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、それによって常温で液体の有機物の励起活性種を生成し、この励起活性種を用いてワイヤの表面に絶縁膜を形成する過程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法が提供される。

更にまた、本発明によれば、印刷側と対向して、インクを選択的に噴射するための多数の細孔を設けたインク噴射面を有するインクジェット式プリントヘッドにおいて、大気圧またはその近傍の圧力下で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、この気体放電によって、シリコン、フッ素系溶液、または炭化水素である常温で液体の有機物の励起活性種を生成し、該励起活性種を用いてインク噴射面に被膜を形成する過



程を含むことを特徴とするインクジェット式プリントヘッドの製造方法が提供される。

#### 図面の簡単な説明

第 1 図は、本発明による大気圧プラズマ表面処理方法の第 1 実施例に使用する表面処理装置の構成を概略的に示す図である。

第 2 図は、常温で液体の有機物を気化させて放電用ガスに混合するための構成を概略的に示す図である。

第 3 図は、本発明の方法により、その表面に密着性の悪い有機物の被膜を形成した無機材料からなる基板の断面図である。

第 4 図は、本発明の別の方法により、同様に密着性の悪い有機物の被膜を表面に形成した無機材料からなる基板の断面図である。

第 5 図は、3 種の常温で液体の有機物をそれぞれ気化させて放電用ガスに混合するための構成を概略的に示す図である。

第 6 図は、第 1 図示の表面処理装置を用いて本発明による第 2 実施例の方法を実施する場合を概略的に示す図である。

第 7 図は、本発明による第 1 実施例の方法を実施するための表面処理装置の別の構成を概略的に示す図である。

第 8 図は、第 7 図示の表面処理装置を用いて本発明による第 2 実施例の方法を実施する場合を概略的に示す図である。

第 9 図は、本発明による第 1 実施例の方法を実施するための表面処理装置の更に別の構成を概略的に示す図である。

第 10 図は、第 9 図示の表面処理装置を用いて本発明による第 2 実施例の方法を実施する場合を概略的に示す図である。

第 11 図 (A)、(B) は、本発明による半導体装置の製造方法を用いて、電子部品とアウトリードとを接続するボンディングワイヤに絶縁

膜を被覆する過程を示す図である。

第 1 2 図 (A)、(B) は、本発明によるインクジェット式プリントヘッドの製造方法を用いて、印刷側に対向して多数の微細なインク噴射孔が設けられているプリンタヘッドの先端面を表面処理する過程を示す図である。

### 発明を実施するための最良の形態

第 1 図には、本発明の第 1 実施例による大気圧プラズマ表面処理方法に使用される表面処理装置の構成が概略的に示されている。表面処理装置 1 は、電源 2 に接続された棒状の放電発生用電極 3 と、放電用のガスを供給するガス供給装置 4 とを備える。ガス供給装置 4 は、電極 3 の先端付近に放電用ガスを吐出するための開口 5 を有する。電極 3 の直ぐ下側には、被処理材として例えば LCD 用のガラス基板 6 が比較的狭い所定の間隔をもって配置される。

先ず、ガス供給装置 4 から前記放電用ガスを供給し、電極 3 先端と基板 6 との間及びその近傍の雰囲気気を該放電用ガスで置換する。本実施例において、放電用ガスは、大気圧下で気体放電を発生し易くするヘリウム、アルゴン等の希ガス及び酸素、窒素、圧縮空気等をキャリアガスとして、これに所望の表面処理を行うために選択した常温で液体の有機物を混合したガスを使用した。前記有機物は、適当な温度に加熱して気化させることによって、前記放電用ガスに容易に混合することができる。

第 2 図には、このような混合ガスを生成するための好適な実施例が示されている。キャリアガス供給源 7 をガス供給装置 4 に接続する管路 8 には、キャリアガスの流量を調整するコントロールバルブ 9 と流量計 10 とが設けられ、かつその両側を接続するように分岐して、前記有機物を混合するための管路 11 が設けられている。管路 11 は、その中間に

において、図示されるように液体の有機物 1 2 を貯留するタンク 1 3 内に開放されている。管路 1 1 の前記タンクより上流側には、タンク内への前記キャリアガスの流量を調整するためのコントロールバルブ 1 4 が、及び前記タンクより下流側には、流量計 1 5 がそれぞれ配設されている。タンク 1 3 には、有機物 1 2 の温度を調整するための加熱器 1 6 が装着されている。

有機物 1 2 は、加熱器 1 6 により加熱されてタンク 1 3 内で気化する。有機物 1 2 が引火性を有する場合には、その温度が常に引火点以下に維持されるように加熱器 1 6 を調整する。前記キャリアガスは、管路 8 から管路 1 1 を介してタンク 1 3 内に供給され、気化した前記有機物と混合されて、再び管路 1 1 を介して管路 8 に戻される。ガス供給装置 4 に送られる前記放電用ガスの量、及びそれに含まれる前記有機物の量または比率は、流量計 1 0、1 5 を観測しつつ両コントロールバルブ 9、1 4 を操作することによって適当に調整される。

また、別の実施例では、ヘリウム等の放電用ガスと気化させた有機物とを別個にガス供給装置 4 に供給し、該ガス供給装置において混合して基板 6 の表面及び電極 3 の先端付近に吐出させることもできる。

次に、第 1 図において、電源 2 から電極 3 に所定の電圧を印加して、電極 3 先端部と基板 6 との間で気体放電が起こさせる。この放電状態の電極 3 と基板 6 間の領域 1 7 には、プラズマが作られて前記放電用ガスが解離、電離、励起等の反応を起こし、それにより生成された前記放電用ガス中の有機物の活性種が結合・解離を次々に起こすことによって、前記放電に暴露される基板 6 の表面に、気相中から直接重合膜が形成される。

本願発明者は、キャリアガスとしてヘリウム、アルゴン、窒素、酸素、 $\text{CF}_4$  を使用し、有機物としてエチレン、エタン、ヘキサフルオロエタ

ン、エタノールを用いて実験を行った。その結果、前記有機物のみを放電用ガスに用いた場合でも、前記有機物と前記キャリアガスとの混合ガスを用いた場合でも、またいくつものガス種を組み合わせた場合でも、同様に基板 6 の表面に重合膜を形成することができた。この結果から、本発明によれば、二重結合を含まない有機物であっても、被処理材表面に重合させ得ることが分かった。また、電源 2 には、10 KHz、400 KHz、13.56 MHz の高周波電源を使用したか、いずれの場合にも同様の結果が得られた。

また、形成される重合膜の性質が、ガス種によって異なることが分かった。例えば、キャリアガスとして少なくとも窒素または酸素を含み、かつ有機物にヘキサフルオロエタンを含まないものの場合、及び、キャリアガスに  $\text{CF}_4$  を含まず、かつ有機物に少なくともエタノールを用いた場合には、形成された被膜が親水性を示した。逆に、有機物に少なくともヘキサフルオロエタンを含む場合、及び、キャリアガスに少なくとも  $\text{CF}_4$  を含む場合には、撥水性の被膜が形成された。

更に、本願発明者が様々に実験を重ねたところ、ヘリウム等の希ガスをキャリアガスとし、かつ有機物としてシリコンや、フルオロカーボン類等を含むフッ素系溶液、または炭化水素を用いた場合に、撥水性の被膜を形成できることが分かった。特に、フルオロカーボン類を用いた場合に高い撥水性が得られた。また、 $\text{CF}_4$ 、 $\text{SF}_6$ 、 $\text{NF}_3$  等のフッ素を含む気体をキャリアガスに用いた場合にも、撥水性が得られた。有機物に炭化水素を用いた場合と、キャリアガスに  $\text{CF}_4$  を用いた場合とでは、同程度の撥水性が得られた。

また、 $-\text{O}-$ 、 $=\text{O}$ 、 $-\text{OH}$ 、 $\equiv\text{N}$ 、 $=\text{NH}$ 、 $-\text{NH}-$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{COOH}$ 、 $-\text{SO}_3\text{H}$  等の親水基を有する有機物を用いた場合には、親水性の被膜が得られることが分かった。更に、このような有機物を添加す

ることによっても、形成しようとする重合膜に親水性を付与することができた。

また、キャリアガスに酸素または $\text{CO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NO}_X$ 等の酸素を含む気体や、 $\text{NO}_X$ ,  $\text{NH}_3$ 等の窒素を含む気体を添加して、または単独で用いた場合にも、形成される被膜に親水性が付与された。

また、シリコンや、2重結合・3重結合を有する不飽和化合物、環式化合物、または有機金属化合物を有機物に用いた場合には、被膜の硬度を高くすることができた。特に、シリコン、有機金属化合物等の無機元素を含む有機物を酸素と気体放電させた場合には、有機物の部分を取り除かれて、無機元素やその酸化物の被膜が得られた。例えば、シリコンと酸素とを放電させたところ、絶縁膜として使用可能な $\text{Si}$ 膜または $\text{SiO}_2$ 膜が形成された。これは、有機物の重合膜と同程度の速度で成膜することができた。

また、シリコン、有機金属化合物等の無機元素を含む有機物を気体放電させた場合には、該無機元素を含む、即ちドーピングされた有機物の樹脂膜が形成され、硬度が増加した。例えば、ヘリウムをキャリアガスとし、かつ酸素の量を上述した $\text{Si}$ 膜または $\text{SiO}_2$ 膜の形成時よりも少なくして、シリコンを気体放電させると、シリコン樹脂膜が形成された。

一般に有機物の重合膜は、ぬれ性の低いケイ素、ガラス、金属等の無機材料や一部の不活性な有機材料の被処理材に対して、密着性が悪いいため、成膜しても容易に剥離するという問題がある。ところが、上述したように同じ有機物を用いて放電させた場合でも、添加される酸素の量によって形成される被膜の種類が異なることが分かった。そこで、気体放電を開始する際には放電用ガスに含まれる酸素の量または割合を多くして、最初は被処理材の表面に無機物、無機元素を含む樹脂、または親水

性の被膜を形成して良好に密着させ、徐々に酸素の量を減らしつつ気体放電を続ける。酸素の量に対応して、形成される膜種が変化して所望の有機物に近くなり、最終的に、所望の有機物が前記被処理材表面に成膜される。

第3図には、このようにして密着性の悪い有機物を成膜した無機材料、例えばガラスからなる基板18が断面視されている。基板18の表面に形成された被膜19は、下部の密着性の良い膜層部分20と、上部の密着性の悪い膜層部分21と、膜種の変化する中間部の膜層部分22とから構成される。このようにすることによって、ガラス基板等に本来密着性の悪い撥水膜等の有機膜を、容易に剥離しないように成膜することができる。

また、別の実施例では、放電用ガスに含まれる酸素量を一気に減少させることによって、前記中間部の膜層部分を実質的に省略し、下部の密着性の良い膜層部分20の上に密着性の悪い膜層部分21を直接積層することもできる。また、放電用ガスのガス種を気体放電の途中で変更することによっても、同様に密着性の良い膜の上に密着性の悪い膜を積層して、所望の被膜を被処理材の表面に形成することができる。

更に、第4図には、上述したぬれ性の低い無機材料や一部の不活性な有機材料の被処理材の表面に対して、撥水膜等のように本来密着性の悪い被膜であっても、その密着性を向上し得る別の構成が示されている。本実施例のガラス基板18は、その上面23が粗面処理されて、不規則な細かい凹凸が全面に形成されている。この凹凸面の上に、密着性の悪い被膜24を直接形成することによって、第3図のように密着性の良い膜を介在させなくても、同様に密着性を向上させることができた。

また、放電用ガスに有機物として2重結合・3重結合を有する不飽和化合物、環式化合物、架橋構造を有する化合物を用いた場合には、重合

する被膜の成膜速度を、従来より2倍程度早くすることができた。例えば、後述する第9図の所謂ラインタイプの電極構造を有する表面処理装置を用いてガラス基板の表面に重合膜を形成した場合、通常は約1  $\mu\text{m}$ /分であった成膜速度を約2  $\mu\text{m}$ /分にすることができた。

同様に、放電用ガスが窒素やフッ化炭化水素、 $\text{CF}_4$ 等のフルオロカーボン類を含む場合にも、有機物の重合を促進し得ることが分かった。逆に、酸素または $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2\text{O}$ 等の酸素を含む気体を添加した場合には、重合を抑制し得ることが分かった。具体的には、被処理材の表面に部分的に成膜したくない領域がある場合に、そのような領域に酸素等が配分されるようにガスの分布を調整することによって、該領域における重合膜の生成を阻止することができる。

上述したように、放電用ガスは、所望の表面改質、形成したい被膜の性質・用途等に応じて、2種以上の有機物を混合することができる。この場合、最終的に気体放電に供される放電用ガスにおける各有機物の比率を適当に調整し得ることが、所望の表面処理に重要である。第5図には、例えばヘリウムをキャリアガスとする放電用ガスに3種の有機物を気化させて混合するための好適な実施例が示されている。

この実施例では、第2図の実施例と同様に、キャリアガス供給源7をガス供給装置4に接続する管路8に、それぞれ異なる有機物を混合させるために、キャリアガスの流量調整用コントロールバルブ9a～9c及び流量計10a～10cを挟んでその両側を接続するように分岐して、3つの管路25a～25cが設けられている。前記各管路は、それぞれ中間部が液体の有機物26a～26cを貯留するタンク27a～27c内に開放され、かつその両側に流量調整用のコントロールバルブ28a～28c及び流量計29a～29cがそれぞれ配設されている。更に、前記各タンク内には、各有機物26a～26cの温度を調整するための

加熱器 30 a ~ 30 c が内蔵されている。

前記各加熱器により加熱されてタンク 13 内で気化した前記各有機物は、それぞれ各管路 25 a ~ 25 c を介して供給される前記キャリアガスと混合され、かつ管路 8 に送られる。但し、下流側の管路 25 b には、気化した有機物 26 a を含んだ前記キャリアガスが、また管路 25 c には、気化した有機物 26 a 及び 26 b を含んだ前記キャリアガスが、それぞれ供給される。ガス供給装置 4 への前記放電用ガスの供給量、及びそれに混合される前記各有機物の量及び比率は、第 2 図の場合と同様に、各流量計 10 a ~ 10 c、29 a ~ 29 c 及びコントロールバルブ 9 a ~ 9 c、28 a ~ 28 c によって適当に調整される。

このように各管路 25 a ~ 25 c を直列に配置して前記各有機物を混合する場合には、その沸点の低い順に上流側から下流側に向けて配設すると好都合である。これにより、前記各加熱器は、前記各タンク内の有機物温度を、上流側から下流側に向けて、 $T_a < T_b < T_c$  と順に高くなるように設定することができる。従って、先に放電用ガスに混合された有機物が、後のタンク内で冷却されて再び液化し、該タンク内の異なる有機物と混合し、ガス供給装置 4 に送られる前記放電用ガスに含まれる前記各有機物の比率が調整できなくなる虞がない。当然ながら、いずれかの前記有機物が引火性を有する場合には、その温度が常に引火点以下に維持されるように対応する加熱器を調整する。

また、別の実施例では、ヘリウム等のキャリアガスを供給する管路と各有機物を供給する管路とを並列に配設し、別個に調整してガス供給装置 4 に供給し、そこで混合して前記放電領域に吐出させることも可能である。

第 6 図には、本発明による大気圧プラズマ表面処理方法の第 2 実施例が示されている。本実施例では、ガラス基板 6 の表面処理に使用するた



めの有機物 3 1 が、予め該基板表面に塗布されている。有機物 3 1 が液体であることから、流れ止め用のフレーム 3 2 を基板 6 上に設けると好都合である。フレーム 3 2 は基板 3 2 と一体に形成することができ、または別体のフレーム部材を基板上に配置することもできる。

表面処理装置 1 は、第 1 図の実施例と同様に構成され、ガス供給装置 4 から供給される放電用ガスで電極 3 先端と基板 6 との間及びその近傍の雰囲気置換する。電源 2 から電極 3 に所定の電圧を印加して、電極 3 先端部と基板 6 との間で気体放電を発生させる。放電領域 1 7 にプラズマが作られ、これによって前記放電用ガスが解離、電離または励起してエネルギー状態が高くなる。基板 6 表面の有機物 3 1 は、その一部が前記気体放電により加熱されて蒸発し、かつ放電領域 1 7 内で放電雰囲気暴露されて解離または励起し、活性種となる。また、基板 6 表面に残った他の有機物 3 1 は、エネルギー状態の高い前記放電用ガスの活性種からエネルギーを受け取り、それにより解離または励起して、活性種となる。これらの有機物の活性種が結合・解離を次々に起こすことによって、基板 6 の表面に、気相中または液相中から直接重合膜が形成される。

本願発明者は、本実施例を適用して次のような実験を行った。放電用ガスとしてヘリウム、アルゴン、窒素、酸素、 $CF_4$  を使用し、かつ有機物として 1,7-オクタジエン、n-オクタン、パーフルオロオクタン、エタノールを用いた。その結果、第 1 実施例の場合と同様に、いずれのガス種、またはいずれの前記有機物を用いた場合でも、基板 6 表面に重合膜を形成することができ、二重結合を含まない有機物であっても重合させ得ることが分かった。また、電源 2 は、10 KHz、400 KHz、13.56 MHz の高周波電源を使用した。いずれの場合にも結果は同様であった。

また、形成される重合膜の性質がガス種によって異なる点についても、

第 1 実施例の場合と同様の結果が得られた。例えば、放電用ガスに少なくとも窒素または酸素を含み、かつ有機物にパーフルオロオクタンを含まないものの場合、及び、放電用ガスに  $\text{CF}_4$  を含まず、かつ有機物に少なくともエタノールを含む場合には、親水性が得られた。逆に、有機物に少なくともパーフルオロオクタンを含む場合、及び、放電用ガスに少なくとも  $\text{CF}_4$  を含む場合には、撥水性が得られた。

また、別の実施例では、基板 6 の表面処理に 2 種以上の有機物を使用する場合に、一部の有機物を該基板表面に塗布し、かつ他の有機物を、第 1 図の実施例と同様に放電用ガスに予め気化させて混合ガスとして用いることもできる。

第 7 図には、本発明に使用する表面処理装置の第 2 実施例が示されている。この表面処理装置 33 は、第 1 図の表面処理装置 1 と異なり、電源 2 に接続された電極 3 が、接地された金属カバー 34 内に收容され、かつ絶縁取付具 35 により電氣的に浮いた状態で垂直下向きに保持されると共に、金属カバー 34 の下端部 36 が電極 3 の先端近傍まで延長して、放電発生用の対電極を構成している。表面処理されるガラス基板 6 は、金属カバー下端部 36 の開口の下方に所定の距離をもって配置される。

金属カバー 34 内部に連通するガス供給装置 4 から、第 1 図の実施例と同様に有機物を含む放電用ガスを供給し、該ガスで前記金属カバー内部の雰囲気置換した後、電源 2 から電極 3 に所定の電圧を印加すると、電極 3 先端と金属カバー下端部 36 との間で気体放電が起こる。放電領域 37 では、プラズマにより前記放電用ガスが解離、電離、励起して前記有機物の活性種が生成される。ガス供給装置 4 から前記放電用ガスが連続的に送給されることにより、前記金属カバーの下端開口から基板 6 に向けて下向きのガス流が生じ、これに含まれる前記有機物の活性種が

結合・解離を次々に起こしながら基板 6 の表面に吹き付けられることによって、該表面に重合膜が気相中から直接形成される。

この表面処理装置 33 では、第 1 図の表面処理装置 1 と異なり、基板 6 が気体放電に直接暴露されないため、該基板に対する熱的・電氣的ダメージを少なくできる。また、第 1 図の実施例と同様に、放電用ガスに様々なキャリアガス、及び有機物を使用し、かつ 10 KHz、400 KHz、13.56 MHz の高周波電源を用いて実験したところ、同様の結果が得られた。

別の実施例では、金属カバー 34 を第 7 図の平面に関して垂直方向に延長させて、その下端部により下向きの細長い直線状開口を画定する箱形に形成し、かつ電極 3 を、第 1 図のような棒状のものに代えて薄い平板状のものを使用し、前記直線状開口に沿って垂直に配置する。これによって、基板 6 の表面を直線状に処理することができ、かつこのラインタイプの表面処理装置と前記基板とを前記直線状電極の向きに関して直角に相対変位させることによって、大面積の基板であってもその表面を容易に処理することができる。

第 8 図は、第 6 図に関連して説明した本発明の第 2 実施例による方法を、第 7 図の表面処理装置 33 を用いて実施した場合を示している。金属カバー 34 の下端部 36 の下方に所定の距離をもって配置され、かつ流れ止め用フレーム 32 を設けたガラス基板 6 の表面には、液体の有機物 31 が予め塗布されている。第 7 図の場合と同様に、ガス供給装置 4 から放電用ガスを供給して前記金属カバー内部を置換し、かつ電源 2 から電極 3 に所定電圧を印加して、電極 3 先端と金属カバー下端部 36 との間に気体放電を起こさせる。

放電領域 37 では、プラズマにより前記放電用ガスが解離、電離、励起してエネルギー状態が高くなり、かつそれにより生成された活性種が、

金属カバー下端部 36 の開口から基板 6 に向けて生じる下向きのガス流によって、基板 6 の表面に吹き付けられる。基板 6 表面の有機物 31 は、その一部が前記ガス流により加熱されて蒸発し、放電雰囲気暴露されまたは前記放電用ガスの活性種からエネルギーを受け取って解離または励起し、活性種となる。また、基板 6 表面に残った他の有機物 31 は、エネルギー状態の高い前記放電用ガスの活性種からエネルギーを受け取り、解離または励起して活性種となる。これら有機物の活性種が結合・解離を次々に起こすことによって、基板 6 の表面に、気相中または液相中から直接重合膜が形成される。

本実施例においても、第 6 図の実施例と同様に、放電用ガスに様々なガス種、及び基板表面に様々な液体の有機物を使用し、かつ 10 KHz、400 KHz、13.56 MHz の高周波電源を用いて実験したところ、同様の結果が得られた。

第 9 図には、本発明に使用する表面処理装置の第 3 実施例が示されている。この表面処理装置 38 は、第 1 図及び第 2 図の表面処理装置 1、33 と異なり、電源 2 に接続された薄い平板状の電極 39 が、石英等の誘電体 40 により被覆されている。その外側に一定の間隔をもって対向するように配置された絶縁体からなる箱形のガイド 41 は、その下端部 42 が内向きに傾斜して電極 39 の先端近傍まで延長すると共に、その外面に、電源電極 39 の対電極として接地された電極 43 が取り付けられている。表面処理されるガラス基板 6 は、ガイド下端部 42 により画定される細長い直線状の下向き開口の下側に配置される。

誘電体 40 とガイド 41 との間の空室内をガス供給装置 4 から供給される有機物を含む放電用ガスで置換し、電源 2 から電極 39 に所定の電圧を印加すると、前記空室内において電極 39、43 間で気体放電が発生する。第 1 図及び第 7 図の実施例と同様に、放電領域 44 で作られた

プラズマにより生成された前記有機物の活性種が、ガス供給装置 4 から連続的に送られる放電用ガスによりガイド下端部 4 2 の前記下向き開口から基板 6 に向けて噴射されるガス流によって、次々に結合・解離を起こしながら該基板表面に吹き付けられ、重合膜が気相中から直接形成される。

この表面処理装置 3 8 では、基板 6 が気体放電に直接暴露されないの  
で該基板に対する熱的・電氣的ダメージを少なくできることに加えて、  
誘電体 4 0 の存在により電極 3 9 の損耗を少なくし、装置自体の耐久性  
をも向上させている。本実施例についても、上記各実施例と同様に、放  
電用ガスに様々なキャリアガス及び有機物を使用し、かつ上記所定周波  
数の高周波電源を用いて実験し、同様の結果を得た。

第 1 0 図には、第 8 図と同様に本発明の第 2 実施例による方法を、第  
9 図の表面処理装置 3 8 を用いて実施した場合を示している。ガイド下  
端部 4 2 により画定される下向き開口の下方には、ガラス基板 6 が所定  
の距離をもって配置され、かつその流れ止め用フレーム 3 2 を設けた表  
面に、液体の有機物 3 1 が予め塗布されている。ガス供給装置 4 から供  
給される放電用ガスで誘電体 4 0 とガイド 4 1 間の空室内を置換し、電  
極 3 9 に所定の電圧を印加して前記空室内に気体放電を発生させる。

放電領域 4 4 では、プラズマにより前記放電用ガスが解離、電離、励  
起してエネルギー状態が高くなり、それにより生成された活性種が、前記  
下向き開口から基板 6 に向けて生じるガス流によって、該基板表面に吹  
き付けられる。有機物 3 1 は、その一部が前記ガス流により加熱されて  
蒸発し、放電雰囲気暴露されまたは前記放電用ガスの活性種からエネ  
ルギを受け取って解離または励起し、活性種となる。また、基板 6 表面  
の残りの有機物 3 1 は、エネルギー状態の高い前記放電用ガスの活性種か  
らエネルギーを受け取り、解離または励起して活性種となる。これら有機

物の活性種が結合・解離を次々に起こすことによって、基板 6 の表面に、気相中または液相中から直接重合膜が形成される。

また、本実施例において、第 6 図、第 8 図の実施例と同様に、放電用ガスに様々なガス種、及び基板表面に様々な液体の有機物を使用し、かつ所定周波数の高周波電源を用いて実験したところ、同様の結果が得られた。

本発明による大気圧プラズマ表面処理方法は、電子部品とアウトリードとをワイヤボンディングにより接続し、樹脂で封止してパッケージ型の半導体装置を製造する方法に適用することができる。第 11 図には、第 1 図の表面処理装置 1 を用いて、電子部品とアウトリードとを接続するボンディングワイヤを絶縁膜で被覆する工程が示されている。

第 11 図 (A) に示すように、電極 3 先端の直ぐ下側に所定の間隔をもって、例えば金やアルミニウムのボンディングワイヤ 45 でそれぞれ接続された電子部品 46 及びアウトリード 47 を配置する。本実施例の電子部品 46 及びアウトリード 47 は、DIP (Dual Inline Package) 型の半導体装置を製造するためのものであり、ベアチップの電子部品 46 がダイパッド 48 上に接着されている。

次に、ガス供給装置 4 から所定の有機物を含む放電用ガスを送給し、電極 3 先端とボンディングワイヤ 45 との間及びその近傍の雰囲気を該放電用ガスで置換する。電源 2 から電極 3 に所定の電圧を印加すると、電極 3 先端とボンディングワイヤ 45 との間で気体放電が起こる。この放電領域 49 には、プラズマにより前記放電用ガスが解離、電離、励起等の反応を起こし、それにより前記有機物の活性種が生成される。この活性種が次々に結合・解離を起こすことにより、前記気体放電に暴露されるボンディングワイヤ 45 の表面に、気相中から直接重合膜が形成される。

前記放電用ガスに含まれるべき有機物には、シリコン、有機金属化合物等の無機元素を含む有機物だけでなくあらゆる有機物が使用される。キャリアガスには、ヘリウム等の希ガスその他の上述した様々なガスを使用し、かつこれに酸素を添加する。このようにキャリアガス及び有機物を選択することによって、ボンディングワイヤ45の表面には、第11図(B)に示すように、選択した前記有機物に応じた絶縁性の被膜50が形成される。例えば、第1図に関連して先に説明したように、前記有機物にシリコンを用いた場合には、Si膜またはSiO<sub>2</sub>膜からなる絶縁性被膜50が生成される。このようにしてボンディングワイヤ45を表面処理した電子部品46及びアウタリード47を、第11図(B)のように周知の方法によりモールド樹脂51で封入してパッケージ52を形成する。尚、本実施例では、第1図の表面処理装置1を使用したか、第7図または第9図示の表面処理装置33、38を用いても同様に表面処理し得ることは、云うまでもない。

ボンディングワイヤを先に絶縁処理した場合には、電子部品46の各電極パッドと対応するアウタリード47とを接続することが困難になるが、本発明の方法によれば、配線されるボンディングワイヤのピッチが非常に狭い場合であっても、その接続後に容易に表面処理することができる。このようにボンディングワイヤ45を絶縁膜49で被覆することによって、樹脂封止の際に隣接するボンディングワイヤ同士が短絡する虞が解消されるので、歩留まりが向上し、製造コストの低減を図ることができると共に、半導体装置(IC)の小型化・ボンディングパッドのファインピッチ化に十分に対応することができる。特に、大気圧下でプラズマ表面処理できるため、装置自体の構成が簡単でかつ処理時間が短いことから、インライン化が容易で、より一層生産性の向上を図ることができる。

また、本発明による大気圧プラズマ表面処理方法は、所謂インクジェット式プリンタに使用されるプリントヘッドを製造する方法に適用することができる。第12図には、同じく第1図の表面処理装置1を用いて、プリントヘッドのインク噴射面を表面処理する工程が示されている。

第12図(A)に示すように、電極3先端の直ぐ下側に所定の間隔をもって、プリントヘッド53を、印刷側に対向して多数の微細なインク噴射孔54を設けたインク噴射面55を上向きにして配置する。次に、ガス供給装置4から所定の有機物を含む放電用ガスを送給し、電極3先端とプリントヘッド53との間及びその近傍の雰囲気を該放電用ガスで置換する。本実施例において、前記放電用ガスには、キャリアガスをヘリウムとし、有機物に炭化水素を使用し、かつCF<sub>4</sub>を添加した混合ガスを使用した。しかしながら、第1図に関連して上述した撥水性を付与し得るものであれば、他のいずれのガス種及び有機物であっても使用することもできる。液種としてパーフロロカーボン、シリコーン、フッ素を含む有機物、フッ化シリコーンが好ましく、これらを用いた場合はCF<sub>4</sub>を必ずしも添加しなくても良い。

また、本発明によれば、ガス供給装置4から前記放電用ガスを送給すると同時に、プリントヘッド53の内部からインク噴射孔54に通じるインク通路56を介して、ヘリウム、ヘリウムと酸素との混合ガスのように親水性を付与するガスをインク噴射孔54に向けて供給する。このようなガスとしては、同じく第1図に関連して上述したように、酸素またはCO<sub>2</sub>、H<sub>2</sub>O、NO<sub>x</sub>等の酸素を含む気体や、NO<sub>x</sub>、NH<sub>3</sub>等の窒素を含む気体を単体で、またはヘリウム、アルゴン等の上述した様々なキャリアガスと混合して用いることができる。

電源2から電極3に所定の電圧を印加すると、電極3先端とプリントヘッド53との間で気体放電が起こる。この放電領域57において、プ



ラズマにより前記放電用ガスが解離、電離、励起して前記有機物の活性種が生成され、この活性種が次々に結合・解離を起こすことによって、第12図(B)に示すように、前記気体放電に暴露されるインク噴射面55上に、撥水性の重合膜58が気相中から直接形成される。他方、インク噴射孔54の内面は、インク通路56を通じて供給される前記ガスが、放電領域57で生成された前記活性種からエネルギーを受け取って解離・励起され、活性種を生成するので、撥水性の重合膜は形成されず、逆に親水化される。これにより、インクがインク通路56からインク噴射孔54まで確実に充填され、かつ圧電素子を作用させると、インク噴射面55に残ることなくスムーズに印刷面に噴射されて、インクの飛び散りやばらつきを生じることがなく、常に鮮明な印刷を可能にするインクジェット式プリントヘッドが得られる。

また、従来のプリントヘッドは、予めインク噴射孔54をレジスト材で充填し、インク噴射面55を例えばテフロン及びニッケルを共析めっきすることにより撥水化させていたため、工数が多く、時間及び労力を要し、生産性を低下させかつ製造コストを増大させていた。ところが、本発明によれば、上述したように大気圧下でプラズマ表面処理するため、処理時間を従来の1/10以下である約10秒程度に短縮し、かつ製造コストを従来の1/200程度まで削減することができた。しかも、比較的簡単な構成により設備・装置を小型化でき、インライン化が容易に実現でき、生産性を大幅に向上させることができる。尚、本実施例においても、第1図の表面処理装置1を使用したか、第7図または第9図示の表面処理装置33、38を用いても同様の結果が得られることは、言うまでもない。

以上、本発明の好適な実施例について詳細に説明したが、当業者には容易に理解されるように、本発明は上記実施例に限定されるものではない。

く、その技術的範囲内において上記実施例に様々な変形・変更を加えて実施することができる。

## 請求の範囲

1. 大気圧またはその近傍の圧力で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電により生成される励起活性種によって被処理材の表面に被膜を形成する大気圧プラズマ表面処理方法であって、

前記気体放電によって常温で液体の有機物の励起活性種を生成し、前記励起活性種を用いて前記被膜を形成することを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法。

2. 前記有機物が、前記気体放電を生じさせる前記放電用ガスに予め含まれていることを特徴とする第1請求項記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

3. 前記被膜を形成すべき前記被処理材の表面またはその付近に前記有機物を供給し、かつ該有機物を前記気体放電により生成される前記放電用ガスの励起活性種に暴露させることを特徴とする第1請求項記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

4. 前記有機物が、シリコン、フッ素系溶液、または炭化水素であることを特徴とする第1請求項乃至第3請求項のいずれか記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

5. 前記有機物が、親水基を有することを特徴とする第1請求項乃至第3請求項のいずれか記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

6. 前記有機物が、シリコン、不飽和化合物、環式化合物、または有機金属化合物であることを特徴とする第1請求項乃至第3請求項のいずれか記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

7. 前記有機物が、不飽和化合物、環式化合物、または架橋構造を有する化合物であることを特徴とする第1請求項乃至第3請求項のいずれか記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

8. 前記放電用ガスが、窒素またはフルオロカーボン類からなるガスを含むことを特徴とする第1請求項乃至第7請求項のいずれか記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

9. 前記放電用ガスとは別個に、前記被処理材の表面及びその周辺に選択的に、酸素または酸素を含む化合物からなるガスを導入することを特徴とする第1請求項乃至第8請求項のいずれか記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

10. 前記被膜を形成する前記被処理材表面を予め粗面に形成したことを特徴とする第1請求項乃至第3請求項のいずれか記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

11. 大気圧またはその近傍の圧力で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電により生成される励起活性種によって被処理材の表面に被膜を形成する大気圧プラズマ表面処理方法であって、

前記気体放電によって常温で液体の無機元素を含む化合物からなる有機物及び酸素の励起活性種を生成し、前記励起活性種を用いて前記被膜を形成することを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法。

12. 前記酸素の使用量を減らしながら、前記気体放電によって前記被膜を形成することを特徴とする第11請求項記載の大気圧プラズマ表面処理方法。

13. 大気圧またはその近傍の圧力で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電によって常温で液体の有機物の励起活性種を生成し、前記励起活性種を用いて被処理材の表面に被膜を形成する大気圧プラズマ表面処理方法であって、

前記被処理材表面に前記被膜を形成する前に、親水基を有する有機物、無機元素を含む有機物、または無機元素を含む有機物及び酸素を用いて前記気体放電により励起活性種を生成し、該励起活性種によって、前記

被膜を形成しようとする前記被処理材表面に予備的に被膜を形成する過程を含むことを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法。

14. 大気圧またはその近傍の圧力下で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電により生成される励起活性種によって被処理材の表面を処理する大気圧プラズマ表面処理方法であって、

前記放電用ガスが、酸素、または酸素もしくは窒素を含む化合物からなるガスを含むことを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法。

15. 大気圧またはその近傍の圧力下で、常温で液体の有機物を含む放電用ガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電により生成される励起活性種によって被処理材の表面に被膜を形成する大気圧プラズマ表面処理方法であって、

前記有機物を、その引火点以下に加熱して気化させることによって、前記放電用ガスに混合することを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法。

16. 大気圧またはその近傍の圧力下で、2種以上の常温で液体の有機物を含む放電用ガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電により生成される励起活性種によって被処理材の表面に被膜を形成する大気圧プラズマ表面処理方法であって、

前記各有機物をそれぞれ加熱して気化させ、かつ沸点の低い順に前記放電用ガスに混合することを特徴とする大気圧プラズマ表面処理方法。

17. 大気圧またはその近傍の圧力下で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせる手段と、前記気体放電発生手段に前記放電用ガスを供給する手段と、前記気体放電によって生成される常温で液体の有機物の励起活性種に被処理材の表面を暴露させる手段とからなることを特徴とする大気圧プラズマ表面処理装置。

18. 前記気体放電発生手段に供給される前記放電用ガスに前記有機

物を気化させて混合する手段を更に備えることを特徴とする第 17 請求項記載の大気圧プラズマ表面処理装置。

19. 前記気体放電発生手段により生じる放電領域に前記有機物を供給する手段を更に備えることを特徴とする第 17 請求項記載の大気圧プラズマ表面処理装置。

20. 前記放電用ガスとは別個に、前記被処理材表面及びその周辺に選択的に酸素または酸素を含む化合物からなるガスを導入する手段を更に備えることを特徴とする第 17 請求項乃至第 19 請求項のいずれか記載の大気圧プラズマ表面処理装置。

21. 前記有機物混合手段が、前記有機物をその引火点以下に加熱して気化させる手段を有することを特徴とする第 18 請求項記載の大気圧プラズマ表面処理装置。

22. 前記有機物混合手段が、2 種以上の前記有機物を前記放電用ガスに混合するために、前記各有機物毎にそれぞれ前記加熱気化手段を有し、かつ前記加熱気化手段を直列に、前記各有機物とその沸点の低い順に前記放電用ガスに混合されるように配設したことを特徴とする第 18 請求項または第 21 請求項記載の大気圧プラズマ表面処理装置。

23. 電子部品とリードとをワイヤにより接続し、樹脂で封入することによってパッケージ型の半導体装置を製造する方法であって、

接続された前記電子部品及びリードを樹脂封止する前に、大気圧またはその近傍の圧力下で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電によって常温で液体の有機物の励起活性種を生成し、前記励起活性種を用いて前記ワイヤの表面に絶縁膜を形成する過程を含むことを特徴とする半導体装置の製造方法。

24. 前記有機物が無機元素を含む有機物であり、かつ前記放電用ガスが少なくとも酸素を含むことを特徴とする第 23 請求項記載の半導体

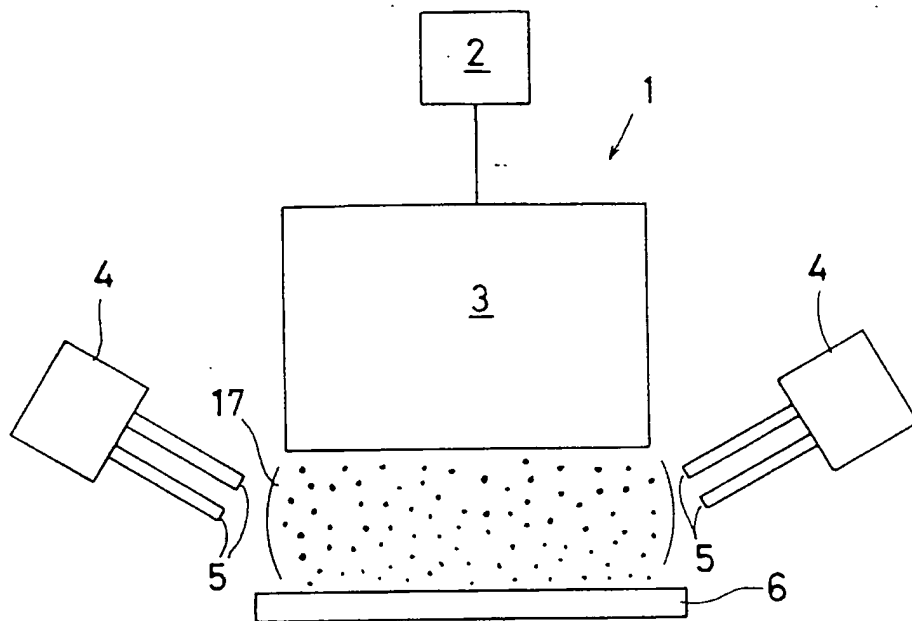
装置の製造方法。

25. 印刷側と対向して、インクを選択的に噴射するための多数の細孔を配設したインク噴射面を有するインクジェット式プリントヘッドを製造する方法にあって、

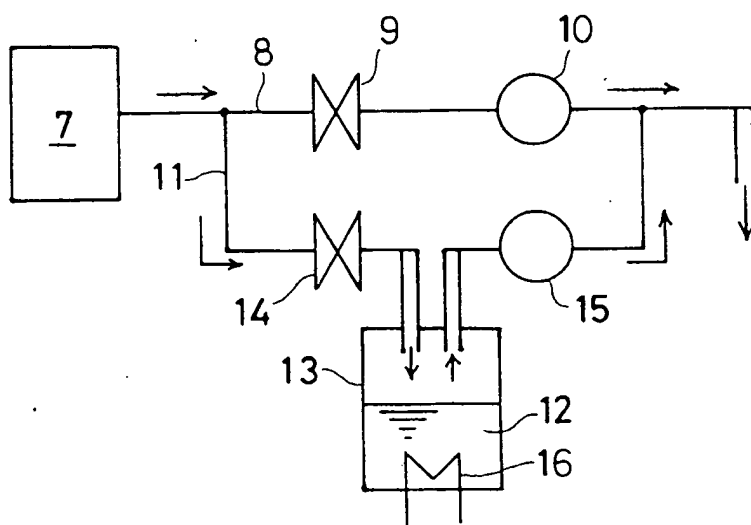
大気圧またはその近傍の圧力で、所定の放電用ガス中に気体放電を生じさせ、前記気体放電によって、シリコン、フッ素系溶液、または炭化水素である常温で液体の有機物の励起活性種を生成し、前記励起活性種を用いて前記インク噴射面に被膜を形成する過程を含むことを特徴とするインクジェット式プリントヘッドの製造方法。

26. ヘリウム、酸素、または酸素もしくは窒素を含む化合物からなるガスを前記細孔内に前記インク噴射面に向けて供給しつつ、前記インク噴射面に前記被膜を形成することを特徴とする第25請求項記載のインクジェット式プリントヘッドの製造方法。

第 1 図



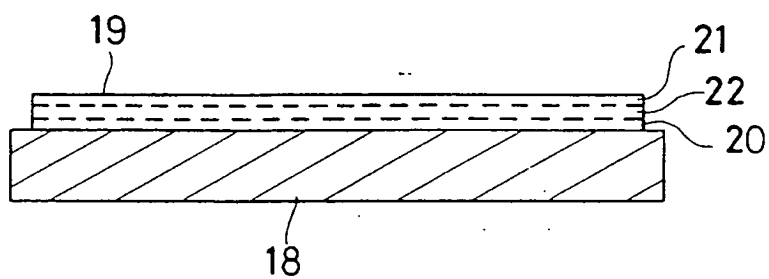
第 2 図



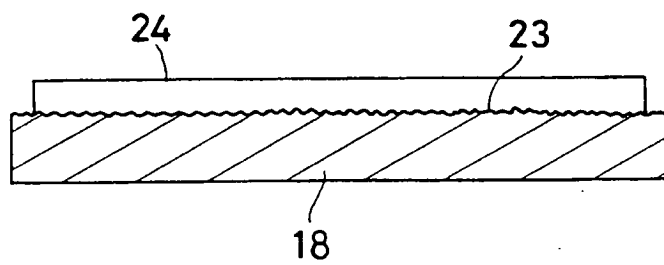


2 / 9

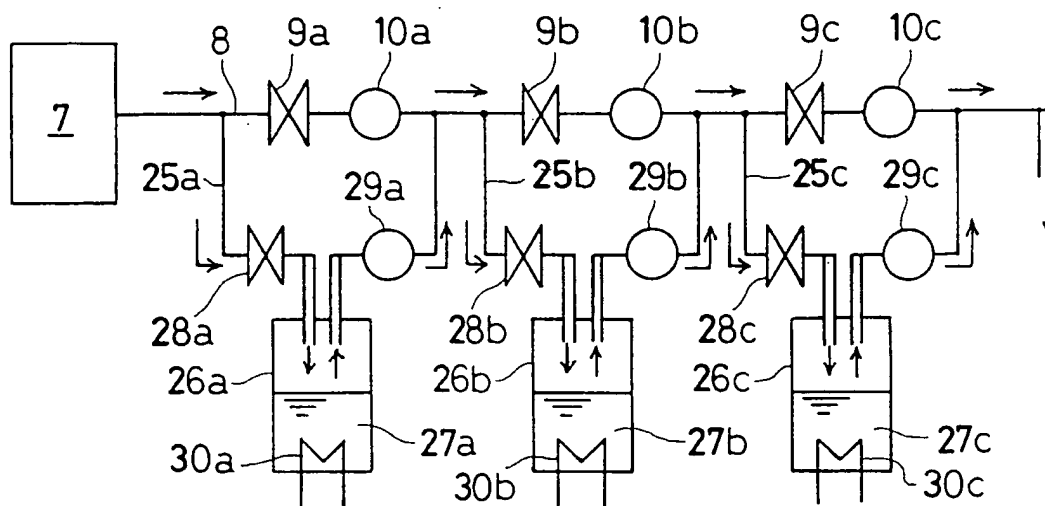
第 3 図



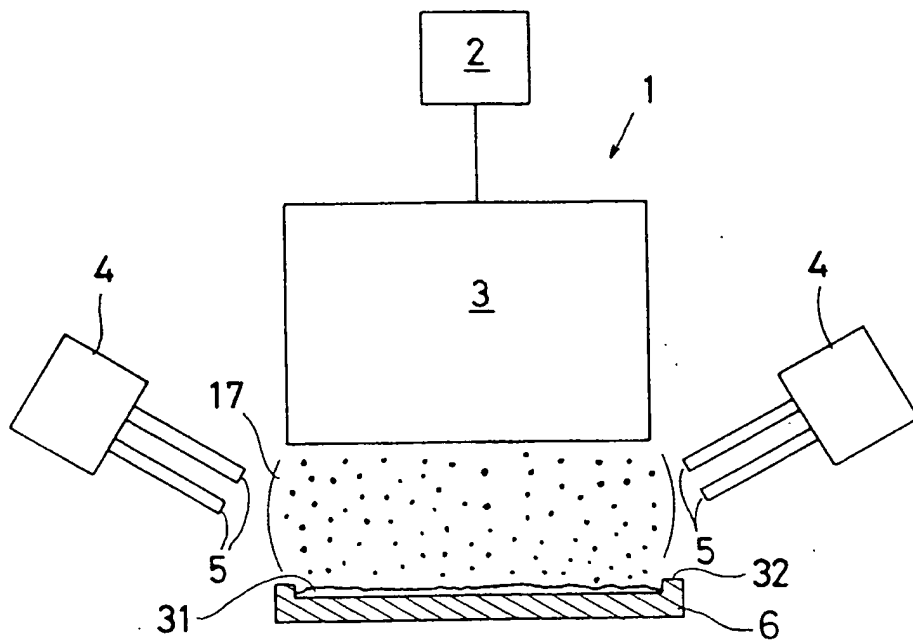
第 4 図



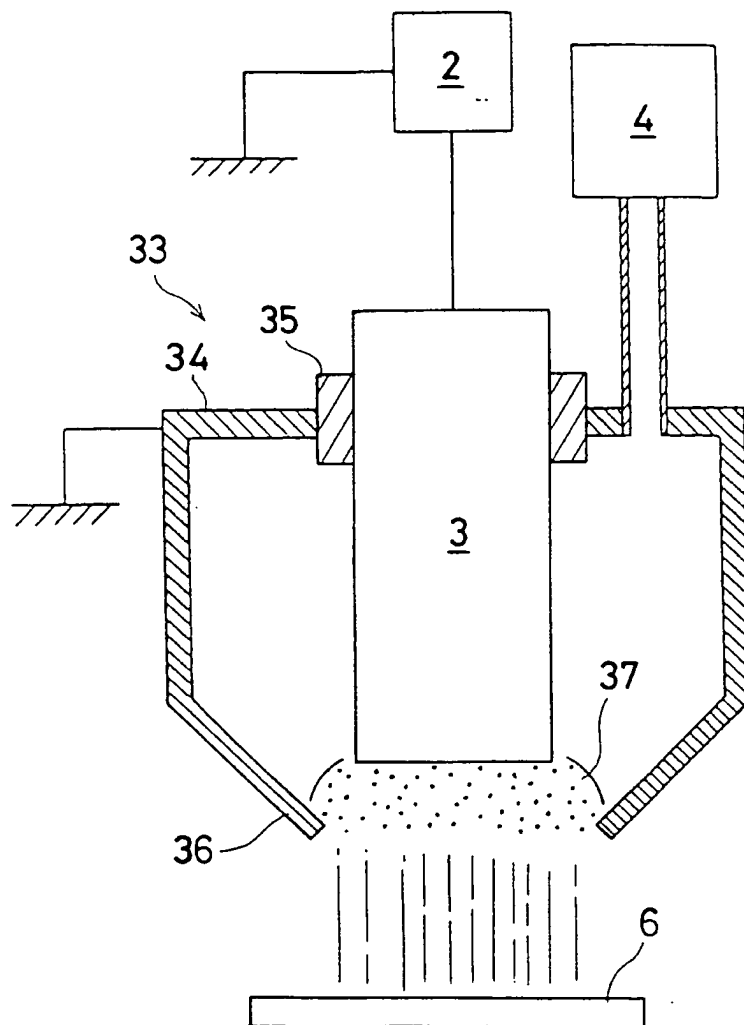
第 5 図



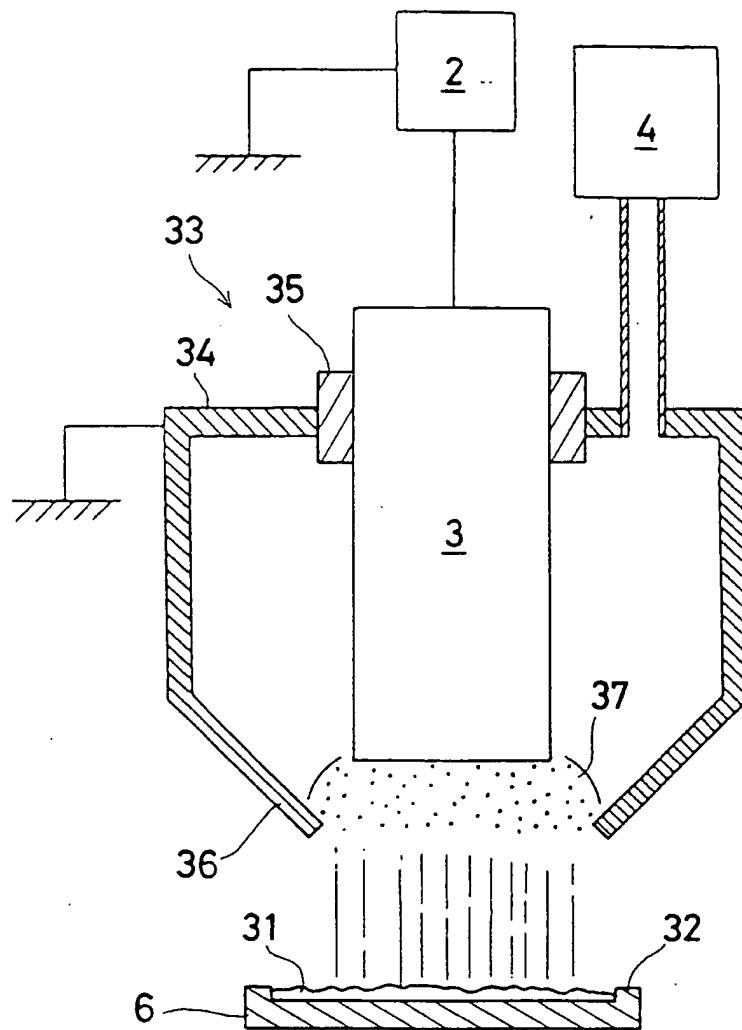
第 6 図



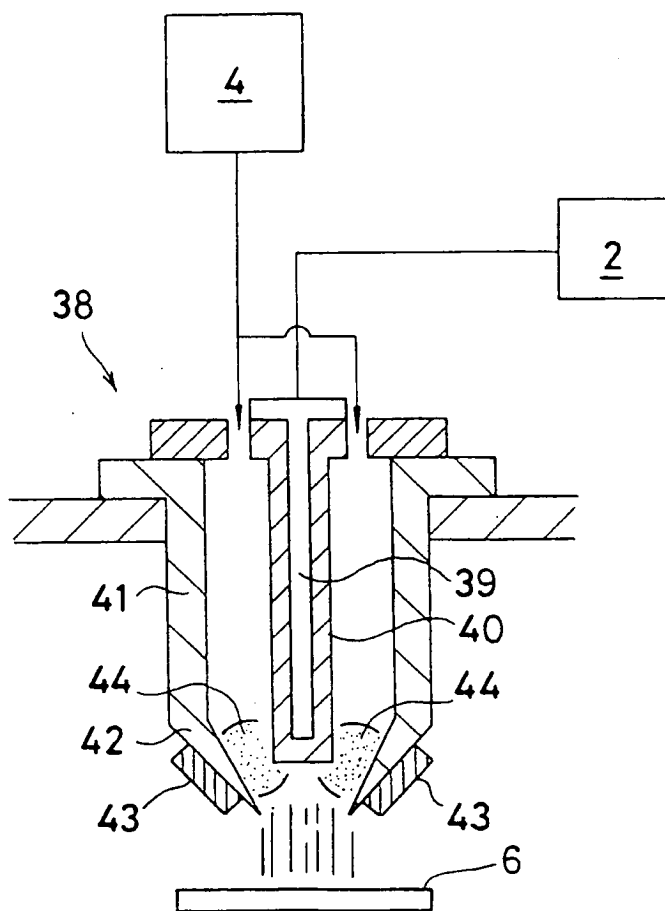
第 7 図



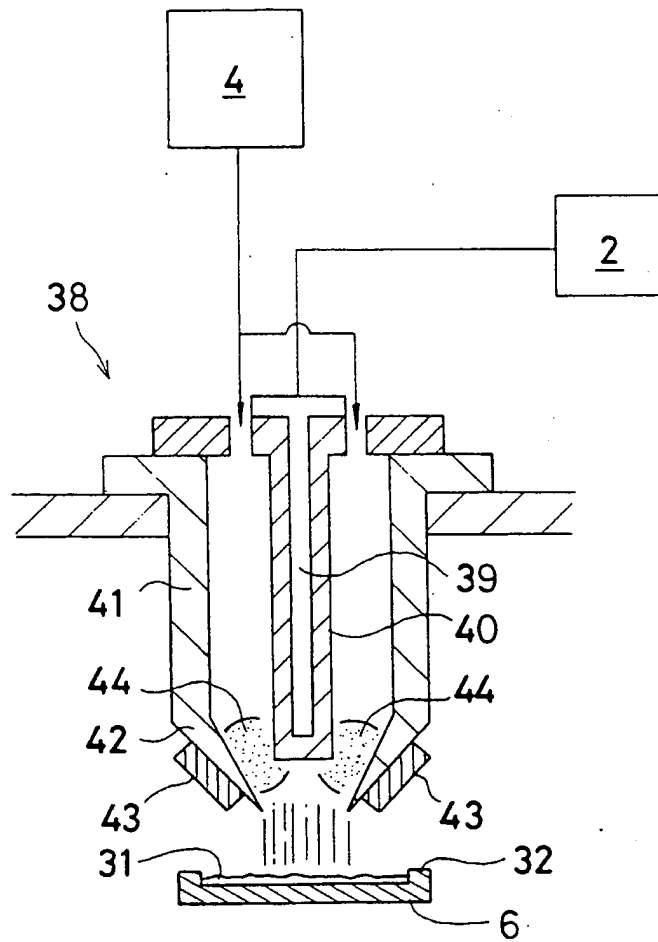
第 8 図



第 9 図

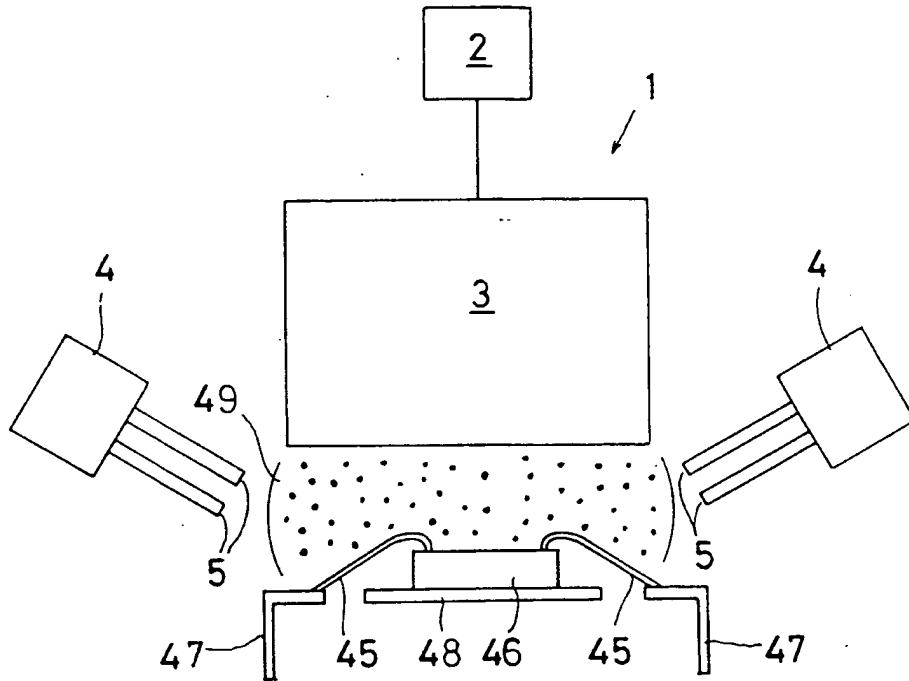


第 10 図

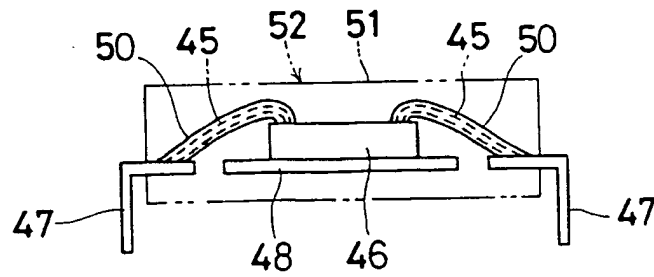


第 1 1 図

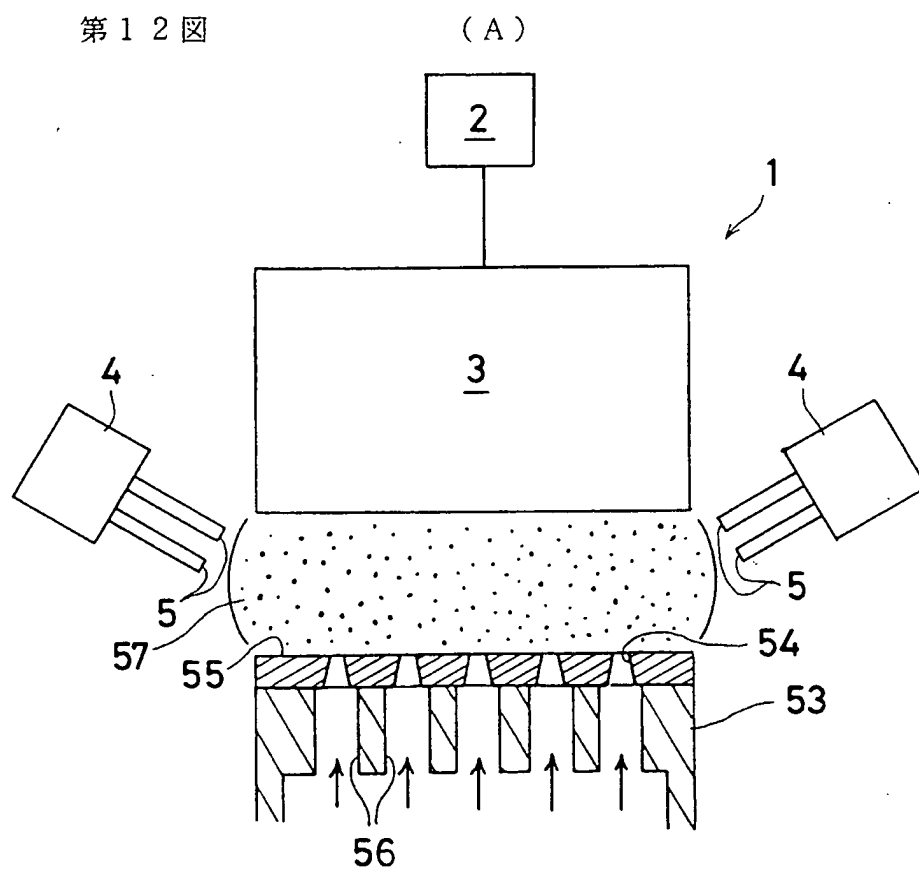
(A)



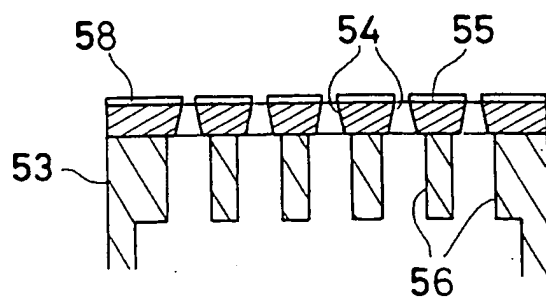
(B)



第 1 2 図



(B)





## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/02196

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C23C16/50, 16/22, H01L21/60, B41J2/16

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C23C16/00, H01L21/60, B41J2/16

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922 - 1994

Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1973 - 1994

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, A, 3-219082 (Sumitomo Seimitsu Kogyo K.K.), September 26, 1991 (26. 09. 91), Claim, lines 9 to 13, left column, page 3,	1-9, 11, 14, 17, 19
Y	line 19, left column to line 14, right column, page 3, line 15, right column to line 23, left column, page 3, Figs 1, 3 (Family: none)	10, 12, 13, 15, 16, 18, 20 - 24
X	JP, A, 3-236475 (EC Kagaku Kogyo K.K.), October 22, 1991 (22. 10. 91),	1-8, 14, 17, 19
Y	Claims 1, 3, line 21 to line 27, right column, page 3, lines 10 to 11, left column, page 4, line 14, right column to (example 2), line 2, right column, page 5, (example 7), lines 23 to 31, left column, page 6, Fig. 1 (Family: none)	10, 12, 13, 15, 16, 18, 21 - 23
Y	JP, A, 2-101166 (The Furukawa Aluminum Co., Ltd.), April 12, 1990 (12. 04. 90), Claim 4, lines 29 to 32, left column, page 3	10

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

\* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

April 13, 1995 (13. 04. 95)

Date of mailing of the international search report

May 2, 1995 (02. 05. 95)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP94/02196

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	(Family: none)	
Y	JP, A, 4-128376 (Kobe Steel, Ltd.), April 28, 1992 (28. 04. 92), Lines 7 to 11, right column, page 2, line 5, right column to line 34, left column, page 3. (Family: none)	12
Y	JP, A, 2-85370 (Nissan Motor Co., Ltd.), March 26, 1990 (26. 03. 90), Claim 2, line 30, left column to line 28, right column, page 2, Fig. 1 (Family: none)	15, 16, 18, 20 - 22
Y	JP, A, 1-292846 (Semiconductor Energy Kenkyusho K.K.), November 27, 1989 (27. 11. 89), Claim 1, lines 12 to 19, right column, page 1, line 15, right column to line 23, left column, page 2, lines 34 to 35, right column, page 3, lines 21 to 24, left column, page 4 (US, A, 5096851)	23, 24
Y	JP, A, 63-22660 (NEC Corp.), January 30, 1988 (30. 01. 88), Claim, lines 8 to 12, right column, page 2, Fig. 1 (Family: none)	25, 26
Y	JP, A, 4-229277 (Xerox Corp.), August 18, 1992 (18. 08. 92), Claim, lines 17 to 19, left column, page 4, Fig. 1	25, 26

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>8</sup> C23C16/50, 16/22, H01L21/60, B41J2/16		
B. 調査を行った分野		
調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))		
Int. Cl. <sup>8</sup> C23C16/00, H01L21/60, B41J2/16		
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの		
日本国実用新案公報 1922-1994年 日本国公開実用新案公報 1973-1994年		
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)		
C. 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, A, 3-219082 (住友精密工業株式会社), 26. 9月. 1991 (26. 09. 91), 特許請求の範囲, 第3頁左欄9行-13行, 第3頁左欄 19行-同右欄14行, 第3頁右欄15行-同左欄23行, 第1図および第3図 (ファミリーなし)	1-9, 11, 14, 17, 19
Y		10, 12, 13, 15, 16, 18, 20-24
X	JP, A, 3-236475 (イーシー化学工業株式会社), 22. 10月. 1991 (22. 10. 91),	1-8, 14, 17, 19
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。 <input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。		
* 引用文献のカテゴリー 「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの 「E」 先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す) 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願の日の後に公表された文献 「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの 「&」 同一パテントファミリー文献		
国際調査を完了した日		国際調査報告の発送日
13. 04. 95		02.05.95
名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 奥井正樹 電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	請求項1および3, 第3頁21行-同右欄27行, 第4頁左欄10行-11行, 第5頁右欄14行-同右欄2行(実施例2), 第6頁左欄23行-同31行(実施例7)および第1図(ファミリーなし)	10, 12, 13, 15, 16, 18, 21-23
Y	JP, A, 2-101166(古河アルミニウム工業株式会社), 12. 4月. 1990(12. 04. 90), 請求項4, 第3頁左欄29行-32行(ファミリーなし)	10
Y	JP, A, 4-128376(株式会社 神戸製鋼所), 28. 4月. 1992(28. 04. 92), 第2頁右欄7行-11行, 第3頁右欄5行-同左欄34行	12
Y	JP, A, 2-85370(日産自動車株式会社), 26. 3月. 1990(26. 03. 90), 請求項2, 第2頁左欄30行-同右欄28行および第1図 (ファミリーなし)	15, 16, 18, 20-22
Y	JP, A, 1-292846(株式会社 半導体エネルギー研究所), 27. 11月. 1989(27. 11. 89), 請求項1, 第1頁右欄12行-19行, 第2頁右欄15行- 同左欄23行, 第3頁右欄34-35行, 第4頁左欄21行 -24行(US, A, 5096851)	23, 24
Y	JP, A, 63-22660(日本電気株式会社), 30. 1月. 1988(30. 01. 88), 特許請求の範囲, 第2ページ右欄8-12行および第1図 (ファミリーなし)	25, 26
Y	JP, A, 4-229277(ゼロックス コーポレーション), 18. 8月. 1992(18. 08. 92), 特許請求の範囲, 第4頁左欄17行-19行および第1図	25, 26